

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-128911

(43)Date of publication of application : 09.05.2000

(51)Int.Cl.

C08F 4/00  
C08F 2/02  
C08F 14/00  
C08F 18/00  
C08F 20/00  
C08F 22/00  
C08F 26/06  
C08F 30/08  
C08F 36/04

(21)Application number : 10-301895

(71)Applicant : SOKEN CHEM & ENG CO LTD

(22)Date of filing : 23.10.1998

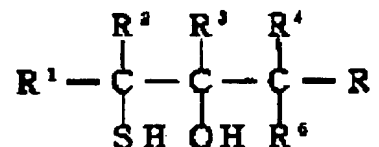
(72)Inventor : OKAMOTO HIDEJI  
UENO HIROSHI

(54) CATALYST FOR BULK POLYMERIZATION AND BULK POLYMERIZATION USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To perform bulk polymerization at high yield in the presence of one- component catalyst without runaway reaction.

SOLUTION: This catalyst for bulk polymerization of polymerizable unsaturated compounds comprises a compound having both (A) at least one of a thiol group expressed by the formula [wherein, R<sup>1</sup>-R<sup>5</sup> are each H or an alkyl; R<sup>6</sup> is hydroxyl, an alkyl or the like] and (B) a secondary hydroxyl group. This bulk polymerization of polymerizable unsaturated compounds is carried out in an inert gas in the presence of the above compound in the virtual absence of solvents.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.06.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

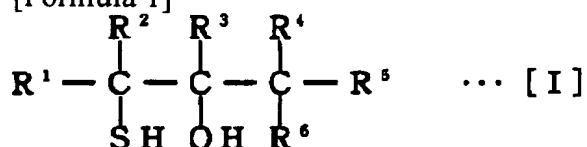
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Catalyst for bulk polymerizations of the polymerization nature unsaturated compound characterized by consisting of a compound which has at least one thiol group expressed with a degree type [I], and the 2nd class hydroxyl group;

[Formula 1]

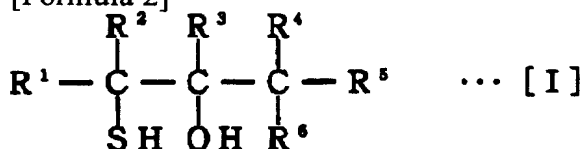


[, however the above-mentioned formula [in I], R1-R5 are a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-12 independently, respectively, and R6 is at least one kind of radical chosen from the group which consists of a hydroxyl group, an alkoxy group of carbon numbers 1-12, and an alkyl group of carbon numbers 1-12].

[Claim 2] The catalyst for bulk polymerizations given in the 1st term of a claim to which the compound expressed with said formula [I] is characterized by being the thioglycerol.

[Claim 3] Bulk-polymerization method characterized by carrying out the polymerization of the polymerization nature unsaturated compound to the bottom of an inert gas ambient atmosphere on the conditions which do not contain a solvent substantially using the compound which has as a catalyst at least one thiol group expressed with a degree type [I], and the 2nd class hydroxyl group;

[Formula 2]



[, however the above-mentioned formula [in I], R1-R5 are a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-12 independently, respectively, and R6 is at least one kind of radical chosen from the group which consists of a hydroxyl group, an alkoxy group of carbon numbers 1-12, and an alkyl group of carbon numbers 1-12].

[Claim 4] The bulk-polymerization method given in the 3rd term of a claim characterized by using the number of mols of the thiol group of a compound expressed with said formula [I] in the amount within the limits of 0.5-35 mols to the-100 mol number of the partial saturation radicals which a polymerization nature unsaturated compound has.

[Claim 5] The bulk-polymerization method given in the 3rd term of a claim characterized by performing the above-mentioned bulk-polymerization reaction at the temperature within the limits of 25-120 degrees C.

[Claim 6] The 3rd term of a claim to which the compound expressed with said formula [I] is characterized by being the thioglycerol, or a bulk-polymerization method given in the 4th term.

[Claim 7] The bulk-polymerization method given in the 3rd term of a claim said polymerization nature unsaturated compound is characterized by being a vinyl group content compound.

[Claim 8] Said polymerization nature unsaturated compound An acrylic acid and its salt, methacrylic acid, and its salt, Acrylic-acid alkyl ester, methacrylic acid alkyl ester, diacylic ester, JIMETA acrylic ester, acrylonitrile, a methacrylonitrile, The acrylic ester of vinyl acetate, a halogenation vinyl compound, a vinylidene chloride, and alicyclic alcohol, The methacrylic ester of alicyclic alcohol, an oxazoline radical

content polymerization nature compound, An aziridine radical content polymerization nature compound, an epoxy group content vinyl monomer, a hydroxyl content vinyl compound, Unsaturated carboxylic acid (meta) (except for an acrylic acid), these salts, and these ester, Partial saturation dicarboxylic acid, these salts, these (part) ester compounds, and an acid anhydride, A reactant halogen content vinyl monomer, an amide group content vinyl monomer, an organic silicon radical content vinyl compound monomer, And the 3rd term of a claim characterized by containing at least one kind of polymerization nature unsaturated compound chosen from the group which consists of a diene compound or a bulk-polymerization method given in the 7th term.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the new catalyst used for the bulk polymerization of the polymerization nature compound which has a polymerization nature double bond, and the bulk-polymerization approach using this catalyst.

[0002]

[Background of the Invention] For example, as an acrylic acid, a methacrylic acid, and the radical polymerization method of a polymerization nature compound for having a polymerization nature double bond like these derivatives, the emulsion-polymerization method, the suspension-polymerization method, the solution polymerization method, and the bulk-polymerization method are learned. Among these polymerization methods, in order to make a reaction solvent dissolve or distribute a reactant compound and to perform a polymerization reaction, an emulsion-polymerization method, a suspension-polymerization method, and a solution polymerization method tend to control polymerization temperature, and even if they are the case that conversion is high, moreover, they have the advantage that reaction mixture has a fluidity.

[0003] However, by such emulsion-polymerization method and the suspension-polymerization method, in order to take out a polymer from a dispersion medium, precipitate, filtration, washing, desiccation, etc. need to be operated, and a process becomes complicated. And the perfect separation from a polymer is difficult for the dispersant or emulsifier used by such polymerization method, and such an emulsifier or a dispersant which remains may have a bad influence on properties which an original polymer has, such as a water resisting property and reinforcement, and may have a bad influence also on the working characteristic at the time of performing these polymers and other ingredients for mixing, kneading, denaturation, etc. further. moreover, a solution polymerization method -- if -- although control of the temperature in the case of a polymerization reaction is easy and there is moreover an advantage of the design of a polymer being able to carry out comparatively easily for the reaction of a homogeneous system in order to use a lot of organic solvents, a big difference arises to the monomer concentration in the initial stage of a polymerization, and the second half, and it also has the trouble that the yield of a low-molecular-weight object will be high, and molecular weight distribution will become large. Although the attempt which is going to adopt the approaches of dividing a monomer and adding as a dissolution measure of such a trouble, such as an approach and a dropping test of a monomer, and is going to cancel the above-mentioned trouble is made, if such an approach is adopted conversely, the convenience as a solution polymerization method a reaction process is easy will be spoiled.

[0004] Moreover, the organic solvent used for solution polymerization as a reaction solvent will participate in polymerization reactions, such as termination reaction and chain transfer reaction, in the polymerization reaction accompanied by chain transfer generally, and existence of such an organic solvent will complicate the design of a polymer.

[0005] Furthermore, the polymer obtained according to solution polymerization also has the trouble that the load to the natural environment by the vaporization of an organic solvent becomes large, when it is necessary to remove a lot of organic solvents used for reaction time when these polymers were used and productivity is not only low, but uses these polymers solution as it was outdoors etc., since a lot of organic solvents are included.

[0006] On the other hand, since a solvent is not used and an impurity like the organic solvent which does not need to use an organic solvent, a dispersant, an emulsifier, etc. and participates in a polymerization is not included, in order for there to be no mixing of impurities, such as an emulsifier and a dispersant, into the polymer obtained and to obtain the target polymer further for the system of reaction to not only to become

brief, but, the removal of a solvent of a bulk-polymerization method is also unnecessary. Considering such a point, it is an advantageous polymerization method industrially.

[0007] However, it is very difficult for a polymerization reaction rate to be remarkably quick and to control this bulk-polymerization method by such bulk-polymerization method as a matter of fact generally. Moreover, the polymer generated by high temperature, without a rate of polymerization being uncontrollable will be in a condition with the unstable end group of a molecule by disproportionation termination, a low-molecular-weight object is formed, or branching-izing and gelation of a polymer tend to take place by the hydrogen drawing from the polymer which was being generated previously conversely etc. For this reason, it becomes difficult by generation of branching-izing of a polymer, a disproportionation termination end, etc. to design [ of the clear molecular structure ] that molecular designs, such as molecular weight of a polymer and molecular weight distribution, become difficult from the first. Furthermore, a gelation object may be generated rapidly and in large quantities, and when the worst, there is even risk of explosion by the run away reaction.

[0008] Also meanwhile, since styrene and a methyl methacrylate have the property that a rate of polymerization is comparatively slow, also according to the bulk polymerization, reaction control is possible and, as for the controlling method, examination is made for many years. And in the bulk polymerization of such styrene and a methyl methacrylate, in order to control molecular weight and molecular weight distribution, a mercaptan may be used.

[0009] For example, while a reaction controls advance of a reaction using a mercaptan on the occasion of the bulk polymerization of a styrene mold unsaturated compound like the styrene which advances quietly comparatively, performing a bulk polymerization is known. Specifically, "the polymerization method characterized by making it contact between the organic mercaptan which has at least one thiol group for the ethylene nature partial saturation monomer which can carry out a polymerization under oxygen existence at the temperature of about 20 to about 200 degrees C, and sufficient time amount to obtain the inversion to the polymer of a perfect monomer substantially" is indicated by JP,55-401,B. In this reaction, it is indispensable, and to the bottom of existence of oxygen, existence of oxygen uses with oxygen the mercaptan which is the only activator, and is performing the bulk polymerization of an ethylene mold partial saturation monomer. Therefore, this reaction does not advance effectively in the ambient atmosphere in which oxygen does not exist. In addition, 140 degrees C of things substantially done for copolymerization on 140-degree C temperature conditions are indicated from 85 degrees C in a methacrylic acid, methacrylic-acid hydroxypropyl, butyl acrylate, and styrene, introducing air into the example 6 of this official report using 1-thioglycerol as a mercaptan. However, in the bulk polymerization indicated by this official report, the mercaptan is used with oxygen, namely, a mercaptan and oxygen are shown as an indispensable component in polymerization initiation, and there is no publication about making a mercaptan into the polymerization catalyst of an ethylene mold unsaturated compound independently. However, when the mercaptan and oxygen which are indicated by this official report are used as a polymerization catalyst, in order to blow oxygen into the system of reaction positively, even if the risk of explosion and a fire is large and manufacture of a polymer is safely possible in the case of operation in a large-sized plant, there is also a problem of the polymer obtained coloring.

[0010] Moreover, invention of "the manufacturing method of the acrylic polymer characterized by for the polymerization system in which it is the approach of manufacturing an acrylic polymer by carrying out the bulk polymerization of the monomer component which comes to contain an acrylic-acid system monomer as a principal component, and the bulk polymerization of said monomer component is performed being in an inert gas ambient atmosphere, and not containing a polymerization initiator substantially including a mercaptan" is indicated by the claim of the patent No. 2582510 official report. It is indicated that the role of the mercaptan in invention given [ this ] in an official report is for another controlling a rate of polymerization quietly for control of molecule control of a polymer, i.e., molecular weight, and molecular weight distribution, as for one when the bulk polymerization of a monomer component is quietly advanced to the rate of high polymerization and an initiator is not included substantially. That is, the example 3 of a comparison of a publication for the paragraph number [0032] of this official report Are the example of an experiment which reacted without using the thioglycolic acid octyl 30 section which is the mercaptan which is used in an example 1 and is, and according to the publication It is indicated that the polymer which only the monomer which is a polymerization nature monomer was heated under nitrogen-gas-atmosphere mind, and temperature rose to 130 degrees C after [ of polymerization initiation ] 30 minutes per hour, and could not carry out a polymerization to stability, and was obtained became gel. That is, when this example 3 of a comparison and example 1 are compared, being used in order that initiation of a polymerization may control

a rapid advance of the reaction in adjustment and the bulk-polymerization reaction of the molecular weight of a polymer as a role of the thioglycolic acid octyl which are that it is polymerization initiation by the heat of a monomer monomer and the used mercaptan is shown.

[0011] thus, in the bulk-polymerization reaction of the partial saturation monomer using the conventional mercaptan, the mercaptan is used so that advance of the bulk-polymerization reaction which is easy to overrun recklessly may be controlled (that is, it uses as negative catalysis -- having -- \*\*\*\*), and the technical thought of using this mercaptan as a reaction catalyst of the bulk-polymerization reaction of a partial saturation monomer did not exist.

[0012]

[Objects of the Invention] This invention aims at offering the new catalyst used in case the bulk polymerization of the polymerization nature unsaturated compound is carried out.

[0013] Moreover, even if it faces this invention carrying out the bulk polymerization of the reactant high polymerization nature unsaturated compound very much like an acrylic-acid derivative, its conversion is high, its dispersin index of the molecular weight moreover obtained is small, and it aims at offering the new catalyst for bulk polymerizations which can introduce a hydroxyl group into the polymer obtained further.

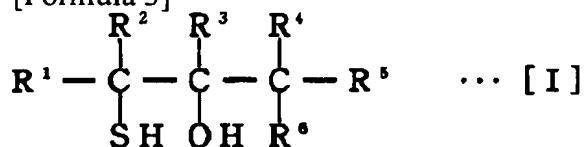
[0014] Furthermore, this invention aims at offering the approach of carrying out the bulk polymerization of the polymerization nature unsaturated compound using the above-mentioned catalyst, controlling a reaction certainly.

[0015]

[Summary of the Invention] This invention is in the catalyst for bulk polymerizations of the polymerization nature unsaturated compound which consists of a compound which has at least one thiol group expressed with a degree type [I], and the 2nd class hydroxyl group.

[0016]

[Formula 3]

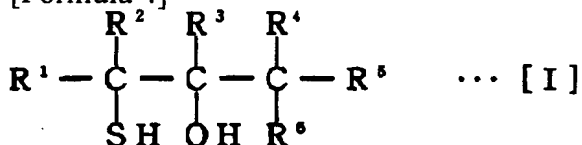


[0017] However, in the above-mentioned formula [I], R1-R5 are a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-12 independently, respectively, and R6 is at least one kind of radical chosen from the group which consists of a hydroxyl group, an alkoxy group of carbon numbers 1-12, and an alkyl group of carbon numbers 1-12.

[0018] Moreover, the bulk-polymerization methods of this invention are the conditions which do not contain a solvent substantially, and are characterized by carrying out the polymerization of the polymerization nature unsaturated compound under an inert gas ambient atmosphere using the compound which has at least one thiol group expressed with a degree type [I] as a catalyst, and the 2nd class hydroxyl group.

[0019]

[Formula 4]



[0020] However, in the above-mentioned formula [I], R1-R5 are a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-12 independently, respectively, and R6 is at least one kind of radical chosen from the group which consists of a hydroxyl group, an alkoxy group of carbon numbers 1-12, and an alkyl group of carbon numbers 1-12.

[0021] The catalyst for bulk polymerizations of this invention is a compound which has a thiol group (-sulfhydryl group) and the second class hydroxyl in intramolecular, as shown in the above-mentioned formula [I]. Without a reaction overrunning recklessly by performing a bulk polymerization, using as a catalyst the compound expressed with this formula [I], it is narrow in molecular weight distribution, and a bulk polymerization can be carried out to stability. That is, a polymerization reaction can be performed very much like an acrylic acid or its derivative by using for intramolecular the compound which has a thiol group and the second class hydroxyl in this way, controlling the reaction good, even if it is a reactant high monomer. In this reaction, a reaction initiator is also a control agent which prevents the overrun of a

reaction, while the compound which is not used but is expressed with this formula [I] is a reaction catalyst. Therefore, other reaction initiators, for example, oxygen etc., do not need to live together in the system of reaction, and it is not necessary in the bulk-polymerization reaction using this compound to perform a two-step polymerization using other reaction initiators further by using the compound expressed with this formula [I] as a catalyst of a bulk-polymerization reaction.

[0022] Furthermore, since the overrun of a reaction can be prevented and a bulk-polymerization reaction can be performed on mild conditions by using this compound [I] as a catalyst, it is hard to generate the polymerization object which is not planned [ generation / of a gelation object ]. And it is not necessarily clear about the reaction mechanism in the bulk polymerization which used this catalyst. However, in the polymer which showed the specific operation effectiveness to this catalyst that a hydroxyl group was introduced into the polymer manufactured using this catalyst, and was specifically manufactured using this catalyst, while the rate which radicals, such as "-SR", have combined with the polymer end increases extremely, the polymer manufactured in this way originates in the hydroxyl group in a catalyst, and has a meaningful hydroxyl-group value (OHV value). Furthermore, the catalyst of this invention can advance a bulk-polymerization reaction not using the negative catalysis which controls a reaction like the conventional mercaptan but not using other polymerization initiators, and can advance a bulk polymerization reaction mildly by moreover using the compound expressed with this formula [I].

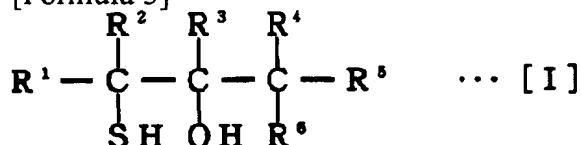
[0023]

[Detailed Description of the Invention] Next, the catalyst for bulk polymerizations of this invention and the bulk-polymerization method using this catalyst are explained concretely.

[0024] The catalyst of this invention consists of a compound which has at least one thiol group expressed with a degree type [I], and the 2nd class hydroxyl group. This catalyst is used for the bulk polymerization which used the polymerization nature unsaturated compound.

[0025]

[Formula 5]



[0026] however, the above-mentioned formula [I] -- setting -- R1-R5 -- respectively -- independent -- a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-12 -- they are a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-5 preferably. As a concrete example of such an alkyl group, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, butyl, an isobutyl radical, and a pentyl radical can be mentioned. As for especially R1-R5, it is desirable also in these that it is a hydrogen atom. Moreover, in a formula [I], R6 is at least one kind of radical chosen from the group which consists of a hydroxyl group, a carbon number 1 - 12 alkoxy groups, and a carbon number 1 - 12 alkyl groups. As an alkoxy group, the alkoxy group of carbon numbers 1-4 is desirable, and can specifically mention a methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, and a butoxy radical here. As an alkyl group, the alkyl group of carbon numbers 1-5 is desirable, and can specifically mention a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, and a pentyl radical here. As for these R6, in this invention, it is still more desirable that it is a hydroxyl group.

[0027] therefore, in this invention, as an example of a compound expressed with a formula [I] The thioglycerol (1-Thioglycerol), the 1-mercapto -2, 3-propanediol, A 2-mercapto-3-butanol, the 2-mercapto -3, 4-butanediol, The 1-mercapto -2, 3-butanediol, 1-mercapto-2-butanol, 2-mercapto - 3, 4, and 4'-butane triol, the 1-mercapto -3, 4-butanediol, 1-mercapto - 3, 4, and 4'-butane triol can be mentioned, these compounds are useful as a catalyst of a bulk polymerization, and the thioglycerol of usefulness is still higher as a bulk-polymerization catalyst also in these.

[0028] The compound expressed with the above-mentioned formula [I] has both thiol group (- SH) and the second class hydroxyl (- OH) in 1 molecule. In this invention, in order to use it as a catalyst of a bulk polymerization, it is required for a thiol group and the second class hydroxyl to live together in 1 molecule. For example, although a thiol group also has being conventionally used for bulk polymerization in 1 molecule, as for compounds, such as a certain thioglycolic acid octyl, it does not have a hydroxyl group, either. Although it has a thiol group in such a molecule, when the compound which does not have the hydroxyl group is made to live together in the case of the bulk polymerization of for example, an acrylic-acid derivative, such a compound acts in negative catalysis to a bulk-polymerization reaction so that advance of a reaction may be controlled, and there is almost no operation which promotes such a bulk-

polymerization reaction independently. Therefore, in the catalyst used by the bulk polymerization, it is very important that the hydroxyl group which exists in intramolecular is the second class hydroxyl group. With the compound with which the second class hydroxyl group and a thiol group coexist in this 1 molecule, the compound which what the hydrogen atom which constitutes a thiol group can draw near to the second class hydroxyl group, and a reaction starts is presumed, therefore is used as a catalyst for bulk polymerizations by this invention requires in a monad that the thiol group and the second class hydroxyl group should live together.

[0029] In this invention, the compound expressed with this formula [I] acts as a catalyst which advances a bulk-polymerization reaction in a bulk-polymerization reaction by making the compound and polymerization nature unsaturated compound which are expressed with the above-mentioned formula [I] live together, and making it react under inert atmospheres, such as nitrogen gas and argon gas. And even if this catalysis is the case where the polymerization nature unsaturated compound which cannot control a bulk-polymerization reaction rate easily like acrylic ester is used, a reaction rate can advance the bulk-polymerization reaction of a polymerization nature unsaturated compound within controllable limits. In the bulk polymerization using the compound expressed with the above-mentioned formula [I] as a catalyst, if oxygen exists in the system of reaction, the catalysis of compound original expressed with a formula [I] will be checked. Therefore, in using as a catalyst the compound expressed with a formula [I], it purges the system of reaction with inert gas.

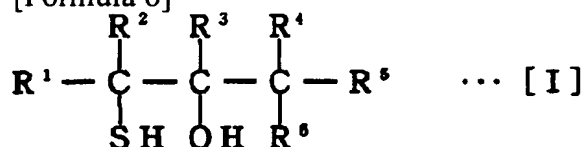
[0030] Irrespective of the class of raw material monomer, the polymerization object obtained by performing a bulk polymerization using the catalyst of this invention originates in the hydroxyl group which the catalyst probably used has, and has a hydroxyl-group value (OHV value). Moreover, -SR radical is introduced into the molecule end of the polymer obtained by carrying out a bulk polymerization using the compound expressed with the above-mentioned formula [I] in very many cases.

[0031] Hereafter, the bulk-polymerization approach using the compound expressed with the above-mentioned formula [I] as a catalyst is explained. The bulk-polymerization methods of this invention are the conditions which do not contain a solvent substantially, and are the approaches of carrying out the polymerization of the polymerization nature unsaturated compound under an inert gas ambient atmosphere using the compound which has at least one thiol group expressed with a degree type [I] as a catalyst, and the 2nd class hydroxyl group.

[0032] In the bulk-polymerization method of this invention, the compound used as a catalyst is a compound which has at least one thiol group expressed with a degree type [I], and the 2nd class hydroxyl group.

[0033]

[Formula 6]



[0034] However, in the above-mentioned formula [I], R1-R6 are the same semantics as the above. The monomer used for the bulk polymerization using the above-mentioned compound is a polymerization nature unsaturated compound, and is a compound which has an ethylene nature double bond.

[0035] A vinyl group content compound can be mentioned as an example of such a polymerization nature unsaturated compound. Furthermore, the compound shown below can be mentioned as an example of such a polymerization nature unsaturated compound.

[0036] salt [, such as an acrylic acid and an acrylic-acid alkali-metal salt, ]; -- salt [, such as methacrylic acid and a methacrylic-acid alkali-metal salt, ]; -- a methyl acrylate -- An ethyl acrylate, acrylic-acid propyl, butyl acrylate, acrylic-acid pentyl, Acrylic-acid hexyl, 2-ethylhexyl acrylate, acrylic-acid octyl, Acrylic-acid alkyl ester like acrylic-acid nonyl, acrylic-acid DESHIRU, and acrylic-acid dodecyl; Acrylic-acid phenyl, Acrylic-acid aryl ester like acrylic-acid benzyl; Acrylic-acid methoxy ethyl, Acrylic-acid ethoxyethyl, acrylic-acid propoxy ethyl, acrylic-acid butoxy ethyl, Acrylic-acid alkoxy alkyl like acrylic-acid ethoxy propyl; A methyl methacrylate, Ethyl methacrylate, methacrylic-acid propyl, methacrylic-acid butyl, Methacrylic-acid pentyl, methacrylic-acid hexyl, 2-ethylhexyl methacrylate, Methacrylic-acid octyl, methacrylic-acid nonyl, methacrylic-acid DESHIRU, Methacrylic acid alkyl ester like methacrylic-acid dodecyl; Methacrylic-acid phenyl, Methacrylic-acid aryl ester like methacrylic-acid benzyl; Methacrylic-acid methoxy ethyl, Methacrylic-acid ethoxyethyl, methacrylic-acid propoxy ethyl, methacrylic-acid butoxy ethyl, Methacrylic-acid alkoxy alkyl like methacrylic-acid ethoxy propyl; The diacrylic ester of ethylene



glycol, The diacylic ester of a diethylene glycol, the diacylic ester of triethylene glycol, The diacylic ester of a polyethylene glycol, diacrylic acid ESUERU of propylene glycol, Diacrylic acid ESUERU of dipropylene glycol, diacylic ester of alkylene glycol like the diacylic ester (Pori) of tripropylene glycol; The dimethacrylate ester of ethylene glycol, The dimethacrylate ester of a diethylene glycol, the dimethacrylate ester of triethylene glycol, The diacylic ester of a polyethylene glycol, methacrylic acid ESUERU of propylene glycol, Methacrylic acid ESUERU of dipropylene glycol, Like the dimethacrylate ester of tripropylene glycol JIMETA acrylic ester [ of alkylene glycol ]; (Pori) multiple-valued acrylic ester; like trimethylol propane thoria krill acid ester -- multiple-valued methacrylic ester; like trimethylol propane TORIMETA krill acid ester -- acrylonitrile; -- methacrylonitrile; -- vinyl acetate; -- Vinylidene chloride; Acrylic-acid-2-chloro ethyl, halogenation vinyl compound; like methacrylic-acid-2-chloro ethyl -- acrylic ester [ of alicyclic alcohol like acrylic-acid cyclohexyl ]; -- methacrylic ester [ of alicyclic alcohol like cyclohexyl methacrylate ]; -- 2-vinyl-2-oxazoline -- An oxazoline radical content polymerization nature compound like 2-vinyl-5-methyl-2-oxazoline and 2-isopropenyl-2-oxazoline; An acryloyl aziridine, A methacryloyl aziridine, acrylic-acid-2-aziridinyl ethyl, An aziridine radical content polymerization nature compound like methacrylic-acid-2-aziridinyl ethyl; Allyl glycidyl ether, Acrylic-acid glycidyl ether, methacrylic-acid glycidyl ether, Acrylic-acid glycidyl ether, acrylic-acid-2-ethyl glycidyl ether, An epoxy group content vinyl monomer like methacrylic-acid-2-ethyl glycidyl ether; Acrylic-acid-2-hydroxyethyl, Methacrylic-acid-2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl acrylate, Monoester with an acrylic acid or a methacrylic acid, a polypropylene glycol, or a polyethylene glycol, A hydroxyl content vinyl compound like an addition product with lactone and acrylic-acid (meta)-2-hydroxyethyl; Fluorine permutation alkyl methacrylate ester, Fluorine-containing vinyl monomers, such as fluorine permutation acrylic-acid alkyl ester; (meta) Remove an acrylic acid. An itaconic acid, a crotonic acid, a maleic acid, unsaturated carboxylic acid like a fumaric acid, These salts, these (part) ester compounds, and an acid anhydride; 2-KURORU ethyl vinyl ether, A reactant halogen content vinyl monomer like monochloroacetic acid vinyl; Methacrylamide, N-methylol methacrylamide, N-methoxy ethyl methacrylamide, An amide group content vinyl monomer like N-butoxy methyl methacrylamide; Vinyltrimethoxysilane, Gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, allyl compound trimethoxysilane, Trimethoxysilylpropyl allylamine, an organic silicon radical content vinyl compound monomer like 2-methoxyethoxy trimethoxysilane; in a row A diene compound like ethyl DIN norbornene, a piperidine, an isoprene, pentadiene, a vinyl cyclohexene, a chloroprene, a butadiene, methylbutadiene, cyclobutadiene, and methylbutadiene.

[0037] In addition, the macro monomers which have a radical polymerization nature vinyl group at the monomer end which carried out the polymerization of the vinyl group can be illustrated (for example, a fluorine system monomer, a silicon content monomer, a macro monomer, styrene, silicon, etc.).

[0038] these polymerization nature unsaturated compounds are independent -- it is -- it can be combined and used. In a reaction condition, although these polymerization nature unsaturated compounds may be liquids, may be solid-states and may be gases, using as a liquid from the simplicity of actuation is desirable.

[0039] The polymerization method of this invention is a bulk polymerization, and is made to react on the conditions which do not use a solvent substantially. In order to make the whole monomer distribute to homogeneity the compound expressed with the formula [I] which means that a reaction solvent is not used for "not using a solvent substantially" here, for example, is used as a catalyst, the solvent used in case the solvent of ultralow volume is dissolved or distributed, the solvent which remains in a raw material are not eliminated.

[0040] The bulk-polymerization reaction of this invention is performed in an inert gas ambient atmosphere, therefore activated gas like oxygen does not exist in this bulk-polymerization system of reaction. As inert gas used here, nitrogen gas, argon gas, gaseous helium, or carbon dioxide gas can be mentioned.

[0041] Although the compound expressed with the above-mentioned formula [I] used as a catalyst can be used in the usual amount of catalysts, in this bulk polymerization, it is preferably used within the limits of 0.5-35 mols 0.1-50 mols as the number of thiol group mols to 100 partial saturation radical mols of the above-mentioned polymerization nature unsaturated compound. When the number of thiol group mols is used in 0.1 or less amount to 100 partial saturation radical mols, it is desirable for sufficient initiation effectiveness not to be accepted but to use the 0.5 mols or more of the numbers of thiol group mols to 100 partial saturation radical mols to a compound with a stable partial saturation radical like especially a styrene mold unsaturated compound. Moreover, when the 50 mols or more of the numbers of thiol group mols are used to 100 partial saturation radical mols, to a polymerization nature unsaturated compound, a rapid addition reaction occurs preferentially and maintenance of a reaction becomes difficult for that a polymer with sufficient polymerization degree is not obtained, and remarkable generation of heat. Moreover, when a

compound with the high activity of a partial saturation radical is used and it uses 35 or more [ the number of thiol group mols ] to 100 partial saturation radical mols like the polymerization nature unsaturated compound of an acrylic ester system, remarkable generation of heat takes place for a rapid reaction, and maintenance of a reaction becomes difficult.

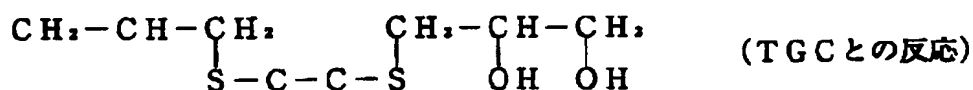
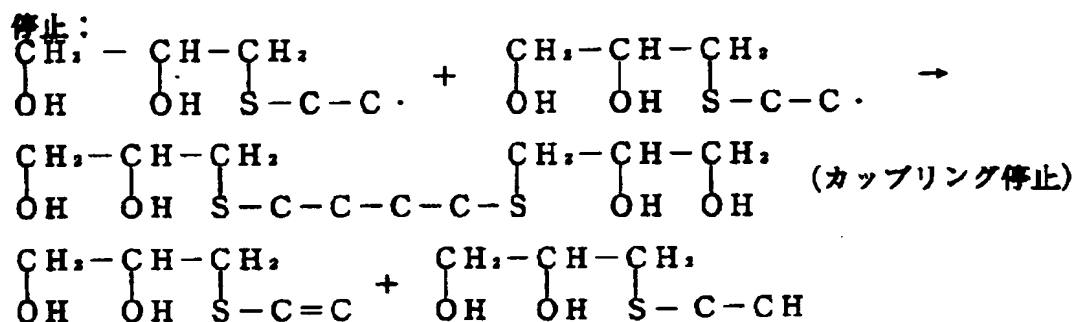
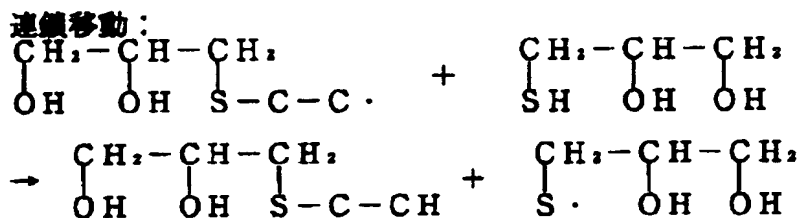
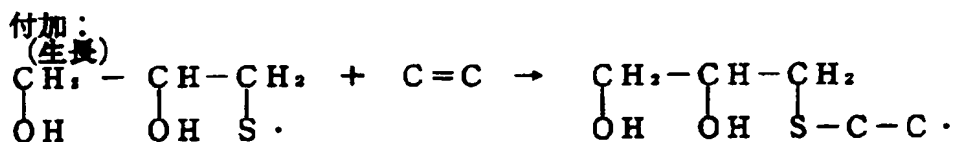
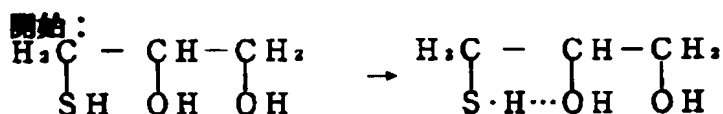
[0042] Although the bulk polymerization of the above-mentioned polymerization nature unsaturated compound advances good by using independently the compound expressed with this formula [I], in addition to the compound expressed with this formula [I], the reaction initiator currently used from the former can also be used together. Even if it is the case where such a reaction initiator is used together, the bulk polymerization of this invention advances smoothly, without overrunning recklessly.

[0043] moreover, this bulk-polymerization reaction -- the class of polymerization nature unsaturated compound -- heating or warming -- although it can also carry out downward, and it can also carry out, cooling, it is desirable to set up this bulk-polymerization reaction temperature within the limits of 0-150 degrees C, and especially the thing to set up within the limits of further 25-120 degrees C is desirable. By setting bulk-polymerization reaction temperature as above-mentioned within the limits, the compound expressed with a formula [I] can be efficiently operated as a forward catalyst. Although based also on the activity of the partial saturation radical of the polymerization nature unsaturated compound to be used, when the polymerization nature unsaturated compound of an acrylic ester system with comparatively high polymerization nature is used and reaction temperature is made into 0 degree C or less, activity becomes low as a catalyst of a compound expressed with a formula [I], time amount required in order to obtain sufficient conversion becomes long, and effectiveness is bad. Furthermore, sufficient conversion can be obtained, if it is conditions 25 degrees C or more even when a compound with low polymerization activity is used like a styrene mold unsaturated compound. Moreover, although it be base also on the activity of a polymerization nature unsaturated compound when reaction temperature be make into 150 degrees C or more, the target polymer be not only obtain, but an acrylic ester mold unsaturated compound etc. will also concur with the polymerization by heat initiation, and will contain the polymer generated by heat initiation in addition to the polymer which generated as a catalyst the compound which express with a formula [I], and the risk of the run away reaction by remarkable generation of heat be during a polymerization reaction. Advance of a reaction can be maintained without being able to obtain efficiently the polymer generated by the catalysis of the compound which expresses with an original formula [I] by setting up polymerization temperature with 120 degrees C or less, and making a reaction overrun recklessly.

[0044] Although the bulk-polymerization reaction using the compound expressed with the formula [I] of this invention as a catalyst cannot be concluded if the thioglycerol (the 3-mercapto -1, 2-propanediol) is made into an example and explained, it is presumed to be what advances as follows.

[0045]

[Formula 7]



[0046] That is, in the thioglycerol which has the sulfhydryl group and the hydroxyl group of the 2nd class in intramolecular in the first phase as shown in the above-mentioned mimetic diagram, the hydrogen atom of a thiol group can draw near to the 2nd class hydroxyl group, a thio radical (-S radical) generates, and that to which initiation of an initial polymerization reaction takes place is presumed by the radical addition to the polymerization nature unsaturated compound by this thio radical. Subsequently, that to which the thioglycerol and the chain transfer to an unsaturated compound, and growth reaction advance as mentioned above is presumed. And the termination reaction of this reaction is presumed to be what is depended on a chain transfer halt to the thioglycerol, the recombination termination of growth radicals, and recombination termination with the thioglycerol radical which exists in the state of a thio radical. In this case, the thioglycerol radical carried out by chain transfer in hydrogen drawing is again recombined with the case where monomer addition is carried out as an initiation end, and a growth radical, and is added to a polymer end as a halt agent.

[0047] Since [ thioglycerol / which is introduced into these initiation end and a halt end / hydroxyl group ], a hydroxyl group is introduced into the molecule end of the polymer manufactured by the approach of this invention. That is, in the case of the thioglycerol, it has two hydroxyl groups in the molecule, and the polyfunctional hydroxyl content polymer which has the molecular structure by which two pieces or four hydroxyl groups were introduced into the initiation end or initiation end, and halt end of the generated polymer will be obtained.

[0048] Therefore, the polymer obtained by the bulk-polymerization method of this invention has the hydroxyl group of the compound origin expressed with a formula [I], and turns into a polymer with the hydroxyl-group value (OHV value) of a proper with the catalyst kind and amount which were used. And the hydroxyl group which did in this way and was introduced into the molecule end has the same reactivity as the usual hydroxyl group, for example, reacts with a compound with an isocyanate radical, can also have a urethane bond, can react with an acid chloride radical, a carboxyl group, etc., and can also have an ester bond. Therefore, the polymer obtained by the bulk-polymerization method of this invention reacts with a multifunctional compound with these hydroxyl groups and the functional group which can react, and tends

to form a structure-of-cross-linkage object.

[0049] By using as a catalyst the compound expressed with a formula [I] as mentioned above, the conversion of this bulk polymerization usually becomes 70% or more preferably 50% or more. Thus, although conversion is high, even if it is the case where a reactant high polymerization nature unsaturated compound like acrylic ester is used by using as a catalyst the compound expressed with a formula [I], a reaction cannot overrun recklessly and a bulk-polymerization reaction can be carried out to stability.

[0050] although the bulk-polymerization object (a constituent is included) manufactured as mentioned above changes with the class of polymerization nature unsaturated compound to be used, the class of catalyst expressed with a formula [I], and amounts -- number average molecular weight -- usually -- 500-100000 -- desirable -- within the limits of 1000-10000 -- it is -- weight average molecular weight -- usually -- 1000-300000 -- it is within the limits of 1000-100000 preferably.

[0051] In this way, the acquired bulk-polymerization object is refined if needed, and is used like the usual polymer.

[0052]

[Effect of the Invention] The catalyst for bulk polymerizations of this invention can be effectively used as a bulk-polymerization catalyst of a polymerization nature unsaturated compound. And this catalyst for bulk polymerizations can perform a bulk polymerization on mild conditions, without making it overrun recklessly, without using oxygen or other polymerization initiators. Furthermore, a polymerization object can be obtained by high yield by using the catalyst for bulk polymerizations of this invention. And a hydroxyl group can be introduced into some [ at least ] molecules of the copolymer obtained by using this catalyst.

[0053] Moreover, according to the polymerization method of this invention, since the reaction rate is conventionally high, even if it is the case where control of the reaction in a bulk polymerization uses a highly reactive compound like difficult acrylic ester, it can react smoothly, without making it overrun recklessly.

[0054] Furthermore, according to the bulk polymerization of this invention, it is possible to introduce a hydroxyl group into the molecule end of the polymerization object obtained.

[0055]

[Example] Next, this invention is not limited by these examples, although an example is shown and this invention is further explained to a detail.

[0056]

[Example 1] The butyl acrylate 100 weight section was taught, nitrogen gas was introduced in the flask, and nitrogen gas permuted the air in a flask with the flask equipped with churning equipment, nitrogen gas installation tubing, the thermometer, and the ring current cooling pipe. Furthermore, the contents of a flask were gently heated in temperature of 60 degrees C, introducing nitrogen gas.

[0057] Subsequently, the thioglycerol 5 weight section fully permuted with nitrogen gas was added in the flask under churning as a catalyst. It was made to react for 4 hours, performing cooling and warming so that the temperature in the flask after thioglycerol addition and under churning may be maintained by 60 degrees C.

[0058] The temperature of a reactant was returned to the room temperature after 4-hour progress, 20 weight sections addition of the benzoquinone solution (solution which diluted the benzoquinone with THF to 5% of the weight) was carried out at the reactant, and the polymerization was stopped.

[0059] In this way, about the THF solution of the obtained reactant, the amount of monomer survival was measured using the gas chromatography, and it asked for conversion. Consequently, conversion is 75% and the overrun of a polymerization reaction was not accepted at all on the occasion of the above-mentioned polymerization.

[0060]

[Example 2] After nitrogen gas permuted the interior of a flask equipped with churning equipment, nitrogen gas installation tubing, the thermometer, and the ring current cooling pipe, the ethyl methacrylate 1200 weight section, the methyl-methacrylate 225 weight section, the methacrylic-acid hydroxyethyl 75 weight section, and the thioglycerol 16 weight section were taught and agitated in this flask. Mixture was heated to 70 degrees C under churning, blowing nitrogen gas into this mixture quietly. The polymerization was continued at this temperature for 4 hours.

[0061] The temperature of a reactant was returned to the room temperature after 4-hour progress, 10 weight sections addition of the benzoquinone solution used for the reactant in the example 1 was carried out, and the polymerization was stopped. In this way, about the THF solution of the obtained reactant, the amount of

monomer survival was measured using the gas chromatography, and it asked for conversion. Consequently, conversion is 60% and the overrun of a polymerization reaction was not accepted at all on the occasion of the above-mentioned polymerization.

[0062]

[Example 3] The ethyl acrylate 100 weight section was taught, nitrogen gas was introduced in the flask, and nitrogen gas permuted the air in a flask with the flask equipped with churning equipment, nitrogen gas installation tubing, the thermometer, and the ring current cooling pipe. Furthermore, the contents of a flask were gently heated in temperature of 75 degrees C, introducing nitrogen gas.

[0063] Subsequently, the thioglycerol 8 weight section fully permuted with nitrogen gas was added in the flask under churning as a catalyst. It was made to react for 6 hours, performing cooling and warming so that the temperature in the flask after thioglycerol addition and under churning may be maintained by 75 degrees C.

[0064] The temperature of a reactant was returned to the room temperature after 6-hour progress, 20 weight sections addition of the benzoquinone solution (solution which diluted the benzoquinone with THF to 5% of the weight) was carried out at the reactant, and the polymerization was stopped.

[0065] In this way, about the THF solution of the obtained reactant, the amount of monomer survival was measured using the gas chromatography, and it asked for conversion. Consequently, conversion is 72% and the overrun of a polymerization reaction was not accepted at all on the occasion of the above-mentioned polymerization.

[0066] Then, THF and a residual monomer, and the residual thioglycerol were removed, having moved the obtained reactant to the evaporator and heating gradually to 70 degrees C under reduced pressure. In this way, 150-degree-C heating residue of the obtained polymer was 99.7%.

[0067] Moreover, the molecular weight measured with gel permeation chromatography (GPC) was weight-average-molecular-weight =4800, number-average-molecular-weight =2800, and dispersion-index =1.7, and the viscosity in 23 degrees C was 1190 centipoises (cps). Moreover, the hydroxyl value (OHV:mg/g KOH) of this reactant was 77.

[0068]

[The example 1 of a comparison] After nitrogen gas permuted the interior of a flask equipped with churning equipment, nitrogen gas installation tubing, the thermometer, and the ring current cooling pipe, the ethyl methacrylate 1200 weight section, the methyl-methacrylate 225 weight section, the methacrylic-acid hydroxyethyl 75 weight section, and the thioglycolic acid octyl 30 weight section were taught and agitated in this flask. Mixture was heated to 70 degrees C under churning, blowing nitrogen gas into this mixture quietly. The polymerization was continued at this temperature for 4 hours.

[0069] The temperature of a reactant was returned to the room temperature after 4-hour progress, 10 weight sections addition of the benzoquinone solution used for the reactant in the example 1 was carried out, and the polymerization was stopped. In this way, about the THF solution of the obtained reactant, the amount of monomer survival was measured using the gas chromatography, and it asked for conversion. Consequently, conversion was 2% and its conversion was remarkably low.

[0070]

[The example 2 of a comparison] The contents of a flask were gently heated in temperature of 75 degrees C, having taught the ethyl acrylate 100 weight section to the flask equipped with churning equipment, air installation tubing, the thermometer, and the ring current cooling pipe, having blown air into the flask, and filling the inside of a flask with air.

[0071] Subsequently, as a catalyst, when the thioglycerol 8 weight section was added in the flask under churning, the temperature in the system of reaction rose quickly, and was not able to control a reaction.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-128911

(P2000-128911A)

(43)公開日 平成12年5月9日(2000.5.9)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 F	4/00	C 0 8 F 4/00	4 J 0 1 1
	2/02	2/02	4 J 0 1 5
	14/00	14/00	4 J 1 0 0
	18/00	18/00	
	20/00	20/00	

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-301895  
(22)出願日 平成10年10月23日(1998.10.23)

(71)出願人 000202350  
綜研化学株式会社  
東京都豊島区高田3丁目29番5号  
(72)発明者 岡 本 秀 二  
埼玉県狭山市上広瀬130 綜研化学株式会  
社研究所内  
(72)発明者 上 野 浩  
埼玉県狭山市上広瀬130 綜研化学株式会  
社研究所内  
(74)代理人 100081994  
弁理士 鈴木 俊一郎

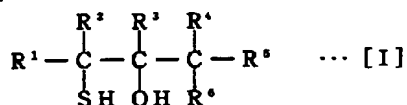
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 塊状重合用触媒および該触媒を用いた塊状重合法

(57)【要約】

【解決手段】本発明の重合性不飽和化合物の塊状重合用触媒は、次式〔I〕で表される少なくとも1つのチオール基と2級水酸基とを有する化合物からなる。

〔化1〕



ここで、 $R^1 \sim R^5$ は、水素原子、アルキル基であり、 $R^6$ は、水酸基、アルキル基などである。また、本発明の塊状重合法は、実質的に溶媒を含有しない条件で、不活性ガス雰囲気下に、触媒として、上記式〔I〕で表される少なくとも1つのチオール基と2級水酸基とを有する化合物を用いて、重合性不飽和化合物を重合させることを特徴としている。

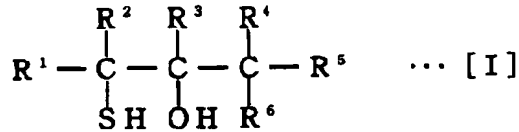
【効果】 本発明によれば、一成分触媒系で、反応を暴走させることなく、高収率で塊状反応を行うことができる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】次式〔I〕で表される少なくとも1つのチオール基と2級水酸基とを有する化合物からなることを特徴とする重合性不飽和化合物の塊状重合用触媒；

【化1】

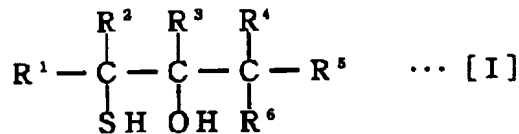


【ただし、上記式〔I〕において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～12のアルキル基であり、 $\text{R}^6$ は、水酸基、炭素数1～12のアルコキシ基および炭素数1～12のアルキル基よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の基である】。

【請求項2】前記式〔I〕で表される化合物が、チオグリセロールであることを特徴とする請求項第1項記載の塊状重合用触媒。

【請求項3】実質的に溶媒を含有しない条件で、不活性ガス雰囲気下に、触媒として、次式〔I〕で表される少なくとも1つのチオール基と2級水酸基とを有する化合物を用いて、重合性不飽和化合物を重合させることを特徴とする塊状重合法；

【化2】



【ただし、上記式〔I〕において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～12のアルキル基であり、 $\text{R}^6$ は、水酸基、炭素数1～12のアルコキシ基および炭素数1～12のアルキル基よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の基である】。

【請求項4】前記式〔I〕で表される化合物のチオール基のモル数を、重合性不飽和化合物の有する不飽和基のモル数100に対して0.5～35モルの範囲内の量でを使用することを特徴とする請求項第3項記載の塊状重合法。

【請求項5】上記塊状重合反応を、25～120℃の範囲内の温度で行うことを特徴とする請求項第3項記載の塊状重合法。

【請求項6】前記式〔I〕で表される化合物が、チオグリセロールであることを特徴とする請求項第3項または第4項記載の塊状重合法。

【請求項7】前記重合性不飽和化合物が、ビニル基含有化合物であることを特徴とする請求項第3項記載の塊状重合法。

【請求項8】前記重合性不飽和化合物が、アクリル酸およびその塩、メタアクリル酸およびその塩、アクリル酸

2

アルキルエステル、メタアクリル酸アルキルエステル、ジアクリル酸エステル、ジメタアクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、ハロゲン化ビニル化合物、塩化ビニリデン、脂環式アルコールのアクリル酸エステル、脂環式アルコールのメタクリル酸エステル、オキサゾリン基含有重合性化合物、アジリジン基含有重合性化合物、エポキシ基含有ビニル単量体、ヒドロキシル基含有ビニル化合物、不飽和カルボン酸（（メタ）アクリル酸を除く）、これらの塩およびこれらのエステル、不飽和ジカルボン酸、これらの塩、これらの（部分）エステル化合物および酸無水物、反応性ハロゲン含有ビニル単量体、アミド基含有ビニル単量体、有機ケイ素基含有ビニル化合物単量体、ならびに、ジエン化合物よりなる群から選ばれる少なくとも一種の重合性不飽和化合物を含有することを特徴とする請求項第3項または第7項記載の塊状重合法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、重合性二重結合を有する重合性化合物の塊状重合に使用される新規な触媒およびこの触媒を用いた塊状重合方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】例えば、アクリル酸、メタクリル酸、およびこれらの誘導体のように重合性二重結合を有する重合性化合物のラジカル重合法としては、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法および塊状重合法が知られている。これらの重合法のうち、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法は、反応性化合物を反応溶媒に溶解もしくは分散させて重合反応を行うため、重合温度を制御しやすく、しかも重合率が高い場合であっても反応液が流動性を有するという利点がある。

【0003】しかしながら、こうした乳化重合法、懸濁重合法では、分散媒から重合体を取り出すために沈殿、濾過、洗浄、乾燥などの操作が必要であり、工程が煩雑となる。しかも、こうした重合法で使用される分散剤あるいは乳化剤は、重合体からの完全な分離が困難であり、こうした残存する乳化剤あるいは分散剤は、耐水性や強度など、本来の重合体が有する特性に悪影響を及ぼし、さらに、これら重合体と他の材料を混合、混練、変性などを行う際の加工特性にも悪影響を及ぼす場合がある。また、溶液重合法では、大量の有機溶剤を使用するために、重合反応の際の温度の制御が容易で、しかも均一系の反応のため、重合体の設計が比較的容易に行うことができるなどの利点があるが、重合の初期段階と後半におけるモノマー濃度に大きな差が生じ、低分子量体の生成率が高く、分子量分布が広がってしまうという問題点も有している。こうした問題点の解消策として、モノマーを分割して添加する方法やモノマーの滴下法などの方法を採用して上記問題点を解消しようとする試みがなされているが、逆にこうした方法を採用すると、反応

工程が簡単であるという溶液重合法としての利便性を損なってしまふ。

【0004】また、溶液重合に反応溶媒として使用される有機溶剤は、一般に連鎖移動を伴う重合反応においては、停止反応や連鎖移動反応などの重合反応に関与してしまい、こうした有機溶媒の存在が、重合体の設計を複雑化してしまふ。

【0005】さらに、溶液重合により得られた重合体は、大量の有機溶剤を含むため、これら重合体を利用する場合、反応時に使用した多量の有機溶剤を除去する必要があり、生産性が低いだけでなく、屋外などでこれら重合体溶液をそのまま使用した場合には、有機溶剤の揮散による自然環境への負荷が大きくなるという問題点もある。

【0006】これに対して塊状重合法は、溶媒を使用しないことから有機溶剤、分散剤、乳化剤などを用いる必要がなく、重合に関与する有機溶剤のような不純物を含まないで、反応系が簡潔となるばかりでなく、得られる重合体中に乳化剤や分散剤などの不純物の混入がなく、さらには目的の重合体を得るために、溶媒の除去も不要である。こうした点からすると、工業的に有利な重合法である。

【0007】しかしながら、一般に、こうした塊状重合法では、重合反応速度が著しく速く、事実上この塊状重合法を制御することはきわめて困難である。また、重合速度が制御できずに高温度で生成した重合体は、不均化停止により分子の末端基が不安定な状態となったり、低分子量体化したり、逆に先に生成していた重合体からの水素引き抜きなどにより、重合体の分岐化やゲル化が起こりやすい。このため重合体の分子量、分子量分布などの分子設計が困難になることはもとより、重合体の分岐化や不均化停止末端などの生成などにより、明確な分子構造の設計が困難となる。さらに、ゲル化物の急激にかつ大量に生成することがあり、最悪の場合、暴走反応による爆発の危険すらある。

【0008】こうした中でも、スチレン、メタクリル酸メチルは、比較的重合速度が遅いという特性を有していることから、塊状重合によっても反応制御が可能であり、古くからその制御法は検討がなされている。そして、こうしたスチレン、メタクリル酸メチルの塊状重合において、分子量、分子量分布を制御するために、メルカプタンが使用されることがある。

【0009】たとえば、比較的反応が穏やかに進行するスチレンのようなスチレン型不飽和化合物の塊状重合に際して、メルカプタンを用いて反応の進行を制御しながら塊状重合を行うことが知られている。具体的には、特公昭55-401号公報には、「重合し得るエチレン性不飽和モノマーを酸素存在下で約20℃から約200℃の温度で少なくとも一つのチオール基を持つ有機メルカプタンと、実質的に完全なモノマーのポリマーへの転化

を得るのに十分な時間の間、接触させることを特徴とする重合法。」が開示されている。この反応においては、酸素の存在が不可欠であり、酸素の存在下で唯一の活性剤であるメルカプタンを酸素と共に用いてエチレン型不飽和モノマーの塊状重合を行っている。したがって、この反応は、酸素の存在しない雰囲気では有効に進行しない。なお、この公報の実施例6には、メルカプタンとして、1-チオグリセロールを用いて空気を導入しながらメタクリル酸、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ブチルおよびスチレンを85℃から140℃、実質的には140℃の温度条件にて共重合させることが記載されている。しかしながら、この公報に記載されている塊状重合においてメルカプタンは酸素と共に使用されており、すなわち、メルカプタンと酸素とが重合開始における必須成分として示されており、メルカプタンを単独でエチレン型不飽和化合物の重合触媒とすることに関する記載はない。しかし、この公報に記載されているメルカプタンと酸素とを重合触媒として用いた場合、酸素を積極的に反応系内に吹き込んでしまうため、大型プラントでの実施の際、爆発、火災の危険が大きく、また安全に重合体の製造が可能であっても、得られる重合体が着色するなどの問題もある。

【0010】また、特許第2582510号公報の特許請求の範囲には、「アクリル酸系単量体を主成分として含んでなる単量体成分を塊状重合することによりアクリル系重合体を製造する方法であって、前記単量体成分の塊状重合が行われている重合系が不活性ガス雰囲気においてメルカプタンを含み、重合開始剤を実質的に含まないことを特徴とするアクリル系重合体の製造法。」の発明が開示されている。この公報記載の発明におけるメルカプタンの役割は、一つは重合体の分子制御、すなわち分子量および分子量分布の制御のため、もう一つは単量体成分の塊状重合を高重合率まで穏やかに進行させ、実質的に開始剤を含まない場合において重合速度を穏やかにコントロールするためであると、記載されている。つまり、この公報の段落番号【0032】に記載の比較例3は、実施例1において使用されているメルカプタンであるチオグリコール酸オクチル30部を使用せずに反応を行った実験例であり、その記載によれば、窒素雰囲気下において重合性単量体であるモノマーのみを加熱し、重合開始1時間30分後に温度が130℃まで上昇し、安定に重合することができず、また、得られた重合体はゲル状となったと示されている。すなわち、この比較例3と実施例1を比較した場合、重合の開始はモノマー単量体の熱による重合開始であること、使用したメルカプタンであるチオグリコール酸オクチルの役割としては、重合体の分子量の調整と、塊状重合反応における反応の急激な進行を抑制するために用いられていることが示されている。

【0011】このように従来のメルカプタンを用いた不



飽和単量体の塊状重合反応においては、メルカプタンは、暴走しやすい塊状重合反応の進行を抑制するように用いられており（すなわち、負触媒として用いられており）、このメルカプタンを不飽和単量体の塊状重合反応の反応触媒として使用するという技術的思想は存在していなかった。

【0012】

【発明の目的】本発明は、重合性不飽和化合物を塊状重合する際に使用する新規な触媒を提供することを目的としている。

【0013】また、本発明は、アクリル酸誘導体のように、非常に反応性の高い重合性不飽和化合物を塊状重合するに際しても、重合率が高く、しかも得られる分子量の分散指数が小さく、さらに、得られる重合体に水酸基を導入することができる塊状重合用の新規な触媒を提供することを目的としている。

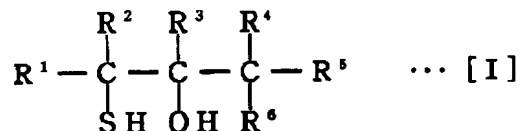
【0014】さらに、本発明は、上記の触媒を用いて、反応を確実に制御しながら重合性不飽和化合物を塊状重合する方法を提供することを目的としている。

【0015】

【発明の概要】本発明は、次式〔I〕で表される少なくとも1つのチオール基と2級水酸基とを有する化合物からなる、重合性不飽和化合物の塊状重合用触媒にある。

【0016】

〔化3〕

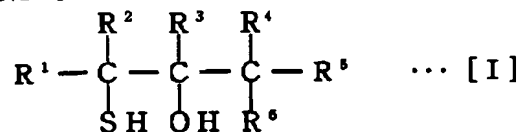


【0017】ただし、上記式〔I〕において、 $R^1 \sim R^5$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～12のアルキル基であり、 $R^6$ は、水酸基、炭素数1～12のアルコキシ基および炭素数1～12のアルキル基よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の基である。

【0018】また、本発明の塊状重合法は、実質的に溶媒を含有しない条件で、不活性ガス雰囲気下に、触媒として、次式〔I〕で表される少なくとも1つのチオール基と2級水酸基とを有する化合物を用いて、重合性不飽和化合物を重合させることを特徴としている。

【0019】

〔化4〕



【0020】ただし、上記式〔I〕において、 $R^1 \sim R^5$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～12のアルキル基であり、 $R^6$ は、水酸基、炭素数1～12の

アルコキシ基および炭素数1～12のアルキル基よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の基である。

【0021】本発明の塊状重合用触媒は、上記式〔I〕で示されるように、分子内にチオール基（-SH基）と二級ヒドロキシル基とを有する化合物である。この式〔I〕で表される化合物を触媒として用いて塊状重合を行うことにより、反応が暴走することなく、分子量分布を狭く、安定に塊状重合を行うことができる。すなわち、このように分子内にチオール基と二級ヒドロキシル基を有する化合物を用いることにより、たとえばアクリル酸あるいはその誘導体のように非常に反応性の高い単量体であっても良好にその反応を制御しながら重合反応を行うことができる。この反応において、反応開始剤は使用されず、この式〔I〕で表される化合物が反応触媒であると同時に反応の暴走を防止する制御剤でもある。従って、この式〔I〕で表される化合物を塊状重合反応の触媒として用いることにより、他の反応開始剤、たとえば酸素などが反応系に共存する必要はないし、さらにこの化合物を用いた塊状重合反応において、他の反応開始剤を用いて2段重合を行う必要もない。

【0022】さらに、この化合物〔I〕を触媒として使用することにより、反応の暴走が防止でき、穏和な条件で塊状重合反応を行うことができるので、ゲル化物の生成など予定していない重合物が生成しにくい。そして、この触媒を使用した塊状重合における反応機構について必ずしも明らかではない。しかしながら、この触媒を用いて製造された重合体に水酸基が導入されるというこの触媒に特異的な作用効果を示し、具体的にはこの触媒を用いて製造された重合体では、重合体末端に「-SR」などの基が結合している割合が極めて多くなると共に、こうして製造された重合体は、触媒中の水酸基に起因して意味ある水酸基値（OHV値）を有する。さらに、本発明の触媒は、従来のメルカプタンのように反応を制御する負触媒ではなく、他の重合開始剤を用いず塊状重合反応を進行させることができ、しかも、この式〔I〕で表される化合物を用いることによって塊状重合反応を穏和に進行させることができる。

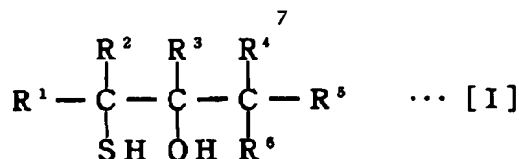
【0023】

【発明の具体的説明】次に、本発明の塊状重合用触媒およびこの触媒を用いた塊状重合法について具体的に説明する。

【0024】本発明の触媒は、次式〔I〕で表される少なくとも1つのチオール基と2級水酸基とを有する化合物からなる。この触媒は、重合性不飽和化合物を用いた塊状重合に用いられる。

【0025】

〔化5〕



【0026】ただし、上記式【I】において、 $R^1 \sim R^5$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～12のアルキル基、好ましくは水素原子または炭素数1～5のアルキル基である。このようなアルキル基の具体的な例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基を挙げることができる。特に、これらの中でも $R^1 \sim R^5$ は、水素原子であることが好ましい。また、式【I】において、 $R^6$ は、水酸基、炭素数1～12アルコキシ基および炭素数1～12アルキル基よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の基である。ここでアルコキシ基としては、炭素数1～4のアルコキシ基が好ましく、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基を挙げることができる。ここでアルキル基としては炭素数1～5のアルキル基が好ましく、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基を挙げることができる。さらに本発明では、この $R^6$ は、水酸基であることが好ましい。

【0027】従って、本発明において、式【I】で表される化合物の例としては、チオグリセロール(1-Thioglycerol)、1-メルカプト-2,3-プロパンジオール、2-メルカプト-3-ブタノール、2-メルカプト-3,4-ブタンジオール、1-メルカプト-2,3-ブタンジオール、1-メルカプト-2-ブタノール、2-メルカプト-3,4,4'-ブタントリオール、1-メルカプト-3,4-ブタンジオール、1-メルカプト-3,4,4'-ブタントリオールを挙げることができ、これらの化合物が塊状重合の触媒として有用であり、さらにこれらの中でもチオグリセロールが塊状重合触媒としてもっとも有用性が高い。

【0028】上記の式【I】で表される化合物は、1分子中にチオール基(—SH)と、二級ヒドロキシル基(—OH)の両者を有している。本発明において、塊状重合の触媒として使用するためには、チオール基と二級ヒドロキシル基とが1分子中に共存していることが必要である。例えば従来塊状重合に使用されることもあるチオグリコール酸オクチルなどの化合物は、1分子中にチオール基は有するが、水酸基を有しない。このような分子中にチオール基を有するが水酸基を有していない化合物を、たとえばアクリル酸誘導体の塊状重合の際に共存させると、こうした化合物は、反応の進行を抑制するように、すなわち、塊状重合反応に対しては負触媒的に作用し、単独ではこうした塊状重合反応を促進させる作用はほとんどない。従って、塊状重合で使用する触媒においては、分子内に存在する水酸基が二級水酸基であることが極めて重要である。この1分子中に二級水酸基とチオ

8

ール基とが共存する化合物では、チオール基を構成する水素原子が二級水酸基に引き寄せられて反応が開始するものと推定され、従って、本発明で塊状重合用触媒として使用する化合物は、一分子中にチオール基と二級水酸基とが共存していることが必要である。

【0029】本発明では、上記式【I】で表される化合物と重合性不飽和化合物とを共存させ、窒素ガス、アルゴンガスなどの不活性雰囲気下で反応させることにより、この式【I】で表される化合物は、塊状重合反応において塊状重合反応を進行させる触媒として作用する。しかもこの触媒作用は、アクリル酸エステルのように塊状重合反応速度を制御しにくい重合性不飽和化合物を用いた場合であっても、反応速度を制御可能な範囲内で重合性不飽和化合物の塊状重合反応を進行させることができる。上記式【I】で表される化合物を触媒として用いた塊状重合では、反応系には酸素が存在していると、式【I】で表される化合物本来の触媒作用が阻害される。従って、式【I】で表される化合物を触媒として使用する場合には、反応系を不活性ガスでバージする。

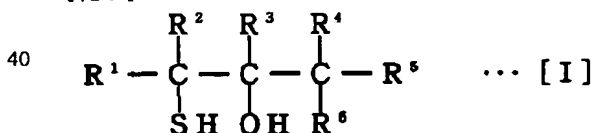
【0030】本発明の触媒を用いて塊状重合を行って得られる重合物は、原料モノマーの種類に拘わらず、おそらく使用する触媒が有する水酸基に起因して水酸基値(0HV値)を有する。また、上記式【I】で表される化合物を用いて塊状重合して得られる重合体の分子末端には、—SR基が導入されていることが極めて多い。

【0031】以下、触媒として上記式【I】で表される化合物を用いた塊状重合方法について説明する。本発明の塊状重合法は、実質的に溶媒を含有しない条件で、不活性ガス雰囲気下に、触媒として、次式【I】で表される少なくとも1つのチオール基と2級水酸基とを有する化合物を用いて、重合性不飽和化合物を重合させる方法である。

【0032】本発明の塊状重合法において、触媒として使用される化合物は、次式【I】で表される少なくとも1つのチオール基と2級水酸基とを有する化合物である。

【0033】

【化6】



【0034】ただし、上記式【I】において、 $R^1 \sim R^6$ は、前記と同じ意味である。上記化合物を用いた塊状重合に使用される単量体は、重合性不飽和化合物であり、エチレン性二重結合を有する化合物である。

【0035】このような重合性不飽和化合物の例としては、ビニル基含有化合物を挙げることができる。さらに、このような重合性不飽和化合物の例としては、以下

に示す化合物を挙げることができる。

【0036】アクリル酸およびアクリル酸アルカリ金属塩などの塩；メタアクリル酸およびメタクリル酸アルカリ金属塩などの塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシルのようなアクリル酸アルキルエステル；アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジルのようなアクリル酸アリールエステル；アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシエチル、アクリル酸プロポキシエチル、アクリル酸ブトキシエチル、アクリル酸エトキシプロピルのようなアクリル酸アルコキシアルキル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ドデシルのようなメタアクリル酸アルキルエステル；メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジルのようなメタクリル酸アリールエステル；メタクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸エトキシエチル、メタクリル酸プロポキシエチル、メタクリル酸ブトキシエチル、メタクリル酸エトキシプロピルのようなメタクリル酸アルコキシアルキル；エチレングリコールのジアクリル酸エステル、ジエチレングリコールのジアクリル酸エステル、トリエチレングリコールのジアクリル酸エステル、プロピレングリコールのジアクリル酸エステル、ジブチレングリコールのジアクリル酸エステル、トリブチレングリコールのジアクリル酸エステルのような（ポリ）アルキレングリコールのジアクリル酸エステル；エチレングリコールのジメタクリル酸エステル、ジエチレングリコールのジメタクリル酸エステル、トリエチレングリコールのジメタクリル酸エステル、プロピレングリコールのジメタクリル酸エステル、ジブチレングリコールのジメタクリル酸エステル、トリブチレングリコールのジメタクリル酸エステルのような（ポリ）アルキレングリコールのジメタクリル酸エステル；トリメチロールプロパントリアクリル酸エステルのような多価アクリル酸エステル；トリメチロールプロパントリメタクリル酸エステルのような多価メタクリル酸エステル；アクリロニトリル；メタクリロニトリル；酢酸ビニル；塩化ビニリデン；アクリル酸-2-クロロエチル、メタクリル酸-2-クロロエチルのようなハロゲン化ビニル化合物；アクリル酸シクロヘキシルのような脂環式アルコールのアクリル酸エステル；メタクリル酸シクロヘキシルのような脂環式アルコールのメタクリル酸エステル；2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソ

プロベニル-2-オキサゾリンのようなオキサゾリン基含有重合性化合物；アクリロイルアジリジン、メタクリロイルアジリジン、アクリル酸-2-アジリジニルエチル、メタクリル酸-2-アジリジニルエチルのようなアジリジン基含有重合性化合物；アリルグリシジルエーテル、アクリル酸グリシジルエーテル、メタクリル酸グリシジルエーテル、アクリル酸-2-エチルグリシジルエーテル、メタクリル酸-2-エチルグリシジルエーテルのようなエポキシ基含有ビニル単量体；アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸またはメタクリル酸とポリプロピレングリコールまたはポリエチレングリコールとのモノエステル、ラクトン類と（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシエチルとの付加物のようなヒドロキシル基含有ビニル化合物；フッ素置換メタクリル酸アルキルエステル、フッ素置換アクリル酸アルキルエステル等の含フッ素ビニル単量体；（メタ）アクリル酸を除く、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸のような不飽和カルボン酸、これらの塩並びにこれらの（部分）エステル化合物および酸無水物；2-クロロエチルビニルエーテル、モノクロロ酢酸ビニルのような反応性ハロゲン含有ビニル単量体；メタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-メトキシエチルメタクリルアミド、N-ブトキシメチルメタクリルアミドのようなアミド基含有ビニル単量体；ビニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、トリメトキシシリルプロピルアリルアミン、2-メトキシエトキシトリメトキシシランのような有機ケイ素基含有ビニル化合物単量体；ならびに、エチルデンノルボルネン、ビベリジン、イソブレン、ペンタジエン、ビニルシクロヘキセン、クロロブレン、ブタジエン、メチルブタジエン、シクロブタジエン、メチルブタジエンのようなジエン化合物。

【0037】その他、ビニル基を重合したモノマー末端にラジカル重合性ビニル基を有するマクロモノマー類等（例えば、フッ素系モノマー、シリコン含有モノマー、マクロモノマー、スチレン、シリコン等）を例示することができる。

【0038】これらの重合性不飽和化合物は、単独であるいは組み合わせて使用することができる。これらの重合性不飽和化合物は、反応条件において、液体であっても固体であってもよく、また気体であってもよいが、操作の簡便さから液体として用いることが好ましい。

【0039】本発明の重合法は、塊状重合であり、実質的に溶媒を使用しない条件で反応させる。ここで、「実質的に溶媒を使用しない」とは、反応溶媒を使用しないことを意味し、たとえば触媒として使用する式〔I〕で表される化合物を単量体全体に均一に分散させるために、極微量の溶媒に溶解もしくは分散させる際に使用す

る溶媒、原材料中に残存する溶媒などをも排除するものではない。

【0040】本発明の塊状重合反応は、不活性ガス雰囲気中で行われ、従って、この塊状重合反応系には、酸素のような活性ガスは存在しない。ここで使用される不活性ガスとしては、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス、もしくは炭酸ガスを挙げることができる。

【0041】この塊状重合において、触媒として使用される上述の式〔I〕で表される化合物は、通常の触媒量で使用することができるが、上記重合性不飽和化合物の不飽和基モル数100に対し、チオール基モル数として0.1～50モル、好ましくは0.5～35モルの範囲内で使用される。不飽和基モル数100に対し、チオール基モル数を0.1以下の量で用いた場合には、十分な開始効果が認められず、特にスチレン型不飽和化合物のように不飽和基が安定な化合物に対しては、不飽和基モル数100に対し、チオール基モル数を0.5モル以上用いることが好ましい。また不飽和基モル数100に対し、チオール基モル数を50モル以上用いた場合は、重合性不飽和化合物に対し、急激な付加反応が優先的に起こり、十分な重合度を有す重合体が得られないばかりか、著しい発熱のため反応の維持が困難となる。また、アクリル酸エステル系の重合性不飽和化合物のように、不飽和基の活性が高い化合物を用いた場合、不飽和基モル数100に対し、チオール基モル数35以上用いた場合、急激な反応のため著しい発熱が起こり、反応の維持が困難となる。

【0042】この式〔I〕で表される化合物を単独で使用するにより、上記重合性不飽和化合物の塊状重合は良好に進行するが、この式〔I〕で表される化合物に加えて、従来から使用されている反応開始剤を併用することもできる。こうした反応開始剤を併用した場合であっても本発明の塊状重合は、暴走することなく円滑に進行する。

【0043】また、この塊状重合反応は、重合性不飽和化合物の種類によって、加熱あるいは加温下に行うこともできるし、冷却しながら行うこともできるが、この塊状重合反応温度を0～150℃の範囲内に設定することが好ましく、さらに25～120℃の範囲内に設定することが特に好ましい。塊状重合反応温度を上記範囲内に設定することにより、式〔I〕で表される化合物を正の触媒として、効率よく機能させることができる。使用する重合性不飽和化合物の不飽和基の活性にもよるが、比較的重合性の高いアクリル酸エステル系の重合性不飽和化合物を用いた場合でも、反応温度を0℃以下とした場合、式〔I〕で表す化合物の触媒として活性が低くなり、十分な重合率を得るために必要な時間が長くなり、効率が悪い。さらに、スチレン型不飽和化合物のように重合活性が低い化合物を用いた場合でも、25℃以上の条件であれば、十分な重合率を得ることができる。また、反応温度を150℃以上とした場合は、重合性不飽和化合物の活性にもよるが、アクリル酸エステル型不飽和化合物などは、熱開始による重合も併発してしまい、式〔I〕で表す化合物を触媒として生成した重合体以外に、熱開始により生成した重合体を含むこととなり、目的の重合体が得られないばかりでなく、重合反応中に著しい発熱による暴走反応の危険がある。重合温度を120℃以下と設定することにより、本来の式〔I〕で表す化合物の触媒作用によって生成する重合体を効率よく得られ、また、反応を暴走させることなく、反応の進行を維持することができる。

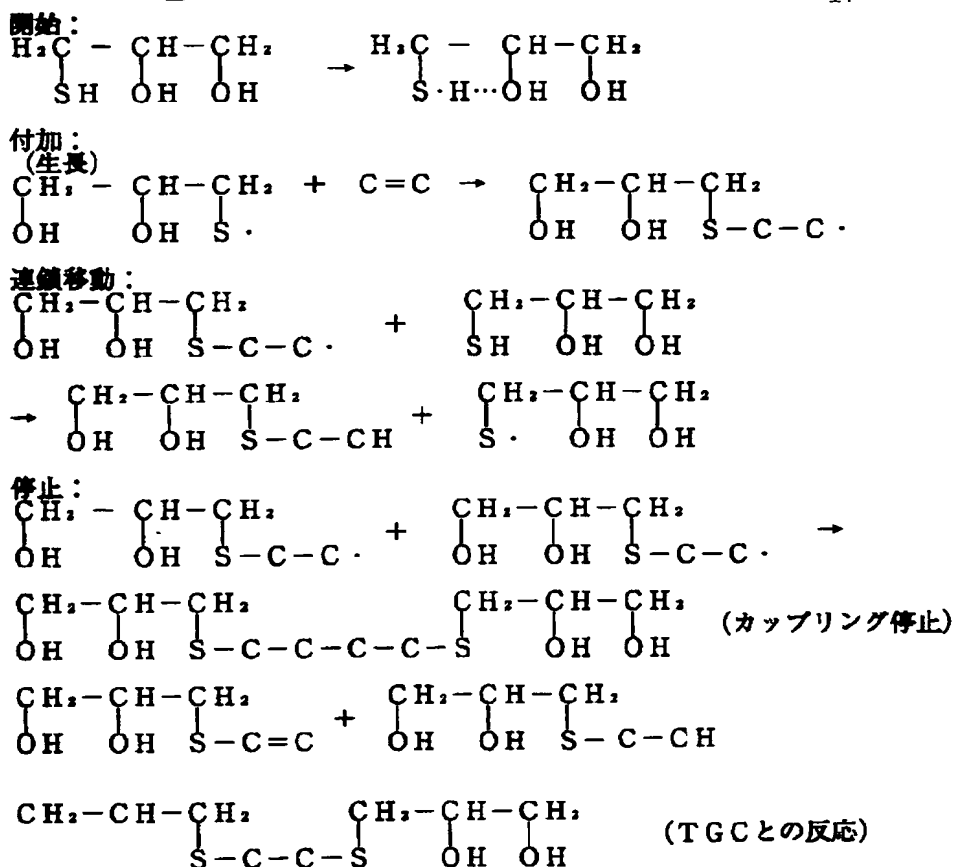
【0044】本発明の式〔I〕で表される化合物を触媒として用いた塊状重合反応は、チオグリセロール（3-メルカプト-1,2-プロパンジオール）を例にして説明すると、断定することはできないが、次のように進行するものと推定される。

【0045】

【化7】

13

14



【0046】すなわち、上記模式図のように最初の段階で、分子内にあるSH基と2級の水酸基を有するチオグリセロールにおいて、チオール基の水素原子が2級水酸基に引き寄せられ、チオラジカル(・Sラジカル)が生成し、このチオラジカルによる重合性不飽和化合物へのラジカル付加により、初期重合反応の開始が起こるものと推定される。次いで、上記のようにチオグリセロールおよび不飽和化合物に対しての連鎖移動、成長反応が進行するものと推定される。そして、この反応の停止反応は、チオグリセロールへの連鎖移動停止、成長ラジカル同士の再結合停止、チオラジカルの状態で存在するチオグリセロールラジカルとの再結合停止によるものと推定される。この場合、連鎖移動により水素引き抜きをされたチオグリセロールラジカルは、ふたたび、開始末端としてモノマー付加する場合と、成長ラジカルと再結合し、停止剤として重合体末端に付加する。

【0047】これら、開始末端および停止末端に導入されるチオグリセロールは、水酸基を有することから、本発明の方法により製造される重合体の分子末端には、水酸基が導入される。すなわち、チオグリセロールの場合は分子中に2個の水酸基を有しており、生成した重合体の開始末端、もしくは開始末端と停止末端に、2個あるいは4個の水酸基が導入された分子構造を有する多官能性

ドロキシシル基含有重合体が得られることになる。

【0048】したがって、本発明の塊状重合法によって得られる重合体は、式[1]で表される化合物由来の水酸基を有しており、使用した触媒種および量により、固有水酸基値(OH値)を有する重合体となる。そして、このようにして分子末端に導入された水酸基は、通常の水酸基と同様の反応性を有しており、たとえばイソシアネート基を有する化合物と反応し、ウレタン結合を持つこともできるし、酸クロライド基やカルボキシ基などとも反応し、エステル結合を持つこともできる。よって、本発明の塊状重合法によって得られる重合体は、これら水酸基と反応しうる官能基を有す、多官能化合物と反応し架橋構造体を形成しやすい。

【0049】上記のように式[1]で表される化合物を触媒として使用することにより、この塊状重合の反応率は、通常は50%以上、好ましくは70%以上になる。このように反応率が高いにも拘わらず、式[1]で表される化合物を触媒として使用することにより、例えばアクリル酸エステルのような反応性の高い重合性不飽和化合物を用いた場合であっても、反応が暴走することがなく、安定に塊状重合反応をさせることができる。

【0050】上記のようにして製造される塊状重合体(組成物を含む)は、使用する重合性不飽和化合物の種

類、式〔1〕で表される触媒の種類および量によって異なるが、数平均分子量は、通常は500~10000、好ましくは1000~10000の範囲内にあり、重量平均分子量は、通常は1000~30000、好ましくは1000~10000の範囲内にある。

【0051】こうして得られた塊状重合体は、必要に応じて精製されて、通常のコモモノマーと同様に使用される。

【0052】

【発明の効果】本発明の塊状重合用触媒は、重合性不飽和化合物の塊状重合触媒として有効に使用することができる。そして、この塊状重合用触媒は、酸素、あるいは他の重合開始剤等を用いることなく、暴走させることなく穏和な条件で塊状重合を行うことができる。さらに、本発明の塊状重合用触媒を用いることにより、高収率で重合物を得ることができる。しかも、この触媒を用いることにより、得られる共重合体の少なくとも一部の分子に水酸基が導入することができる。

【0053】また、本発明の重合方法によれば、従来反応速度が高いために塊状重合における反応の制御が困難であったアクリル酸エステルのような高反応性化合物を用いた場合であっても、暴走させずに反応を円滑に行うことができる。

【0054】さらに、本発明の塊状重合によれば、得られる重合物の分子末端に水酸基を導入することが可能である。

【0055】

【実施例】次に実施例を示して本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これら実施例によって限定されるものではない。

【0056】

【実施例1】攪拌装置、窒素ガス導入管、温度計および環流冷却管を備えたフラスコに、ブチルアクリレート100重量部を仕込み、フラスコ内に窒素ガスを導入して、フラスコ内の空気を窒素ガスで置換した。さらに、窒素ガスを導入しながら、フラスコの内容物を60℃の温度に緩やかに加熱した。

【0057】次いで、触媒として、十分に窒素ガスで置換したチオグリセロール5重量部を、攪拌下にフラスコ内に添加した。チオグリセロール添加後、攪拌中のフラスコ内の温度が60℃に維持されるように冷却および加温を行いながら、4時間反応させた。

【0058】4時間経過後、反応物の温度を室温に戻し、反応物にベンゾキノン溶液（ベンゾキノン5重量%にTHFで希釈した溶液）を20重量部添加し、重合を停止させた。

【0059】こうして得られた反応物のTHF溶液について、モノマー残存量をガスクロマトグラフィーを用いて測定して、重合率を求めた。その結果、重合率は75%であり、上記重合の際に重合反応の暴走は全く認められなかった。

【0060】

【実施例2】攪拌装置、窒素ガス導入管、温度計および環流冷却管を備えたフラスコ内部を窒素ガスで置換した後、このフラスコにメタクリル酸エチル1200重量部、メタクリル酸メチル225重量部、メタクリル酸ヒドロキシエチル75重量部、チオグリセロール16重量部を仕込み、攪拌した。この混合物に穏やかに窒素ガスを吹き込みながら攪拌下に混合物を70℃まで加熱した。この温度で4時間重合を続けた。

【0061】4時間経過後、反応物の温度を室温に戻し、反応物に実施例1で使用したベンゾキノン溶液を10重量部添加して重合を停止させた。こうして得られた反応物のTHF溶液について、モノマー残存量をガスクロマトグラフィーを用いて測定して、重合率を求めた。その結果、重合率は60%であり、上記重合の際に重合反応の暴走は全く認められなかった。

【0062】

【実施例3】攪拌装置、窒素ガス導入管、温度計および環流冷却管を備えたフラスコに、エチルアクリレート100重量部を仕込み、フラスコ内に窒素ガスを導入して、フラスコ内の空気を窒素ガスで置換した。さらに、窒素ガスを導入しながら、フラスコの内容物を75℃の温度に緩やかに加熱した。

【0063】次いで、触媒として、十分に窒素ガスで置換したチオグリセロール8重量部を、攪拌下にフラスコ内に添加した。チオグリセロール添加後、攪拌中のフラスコ内の温度が75℃に維持されるように冷却および加温を行いながら、6時間反応させた。

【0064】6時間経過後、反応物の温度を室温に戻し、反応物にベンゾキノン溶液（ベンゾキノン5重量%にTHFで希釈した溶液）を20重量部添加し、重合を停止させた。

【0065】こうして得られた反応物のTHF溶液について、モノマー残存量をガスクロマトグラフィーを用いて測定して、重合率を求めた。その結果、重合率は72%であり、上記重合の際に重合反応の暴走は全く認められなかった。

【0066】続いて、得られた反応物をエバポレーターに移し、減圧下に70℃まで徐々に加熱しながら、THFおよび残存モノマー、残存チオグリセロールを除去した。こうして得られた重合体の150℃加熱残分は99.7%であった。

【0067】また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した分子量は、重量平均分子量=4800、数平均分子量=2800、分散指数=1.7であり、23℃における粘度は1190センチポイズ(cps)であった。また、この反応物の水酸基価（OHV: mg/g KOH）は77であった。

【0068】

【比較例1】攪拌装置、窒素ガス導入管、温度計及び環

流冷却管を備えたフラスコ内部を窒素ガスで置換した後、このフラスコにメタクリル酸エチル1200重量部、メタクリル酸メチル225重量部、メタクリル酸ヒドロキシエチル75重量部、チオグリコール酸オクチル30重量部を仕込み、攪拌した。この混合物に穏やかに窒素ガスを吹き込みながら攪拌下に混合物を70℃まで加熱した。この温度で4時間重合を続けた。

【0069】4時間経過後、反応物の温度を室温に戻し、反応物に実施例1で使用したベンゾキノン溶液を10重量部添加して重合を停止させた。こうして得られた反応物のTHF溶液について、モノマー残存量をガスクロマトグラフィーを用いて測定して、重合率を求めた。\*

\*その結果、重合率は2%であり、重合率が著しく低かった。

【0070】

【比較例2】攪拌装置、空気導入管、温度計および環流冷却管を備えたフラスコに、エチルアクリレート100重量部を仕込み、フラスコ内に空気を吹き込み、フラスコ内を空気で満たしながら、フラスコの内容物を75℃の温度に緩やかに加熱した。

【0071】次いで、触媒として、チオグリセロール8重量部を攪拌下にフラスコ内に添加したところ、反応系内の温度が急速に上昇して反応を制御することができなかった。

【手続補正書】

【提出日】平成11年2月16日(1999.2.16)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0067

【補正方法】変更

【補正内容】

※【0067】また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した分子量は、重量平均分子量=4800、数平均分子量=2800、分散指数=1.7であり、23℃における粘度は11900センチポイズ(cps)であった。また、この反応物の水酸基価(OHV:  $\text{mg KOH/g}$ )は77であった。

※

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターマコード(参考)

C 0 8 F 22/00  
26/06  
30/08  
36/04

C 0 8 F 22/00  
26/06  
30/08  
36/04

Fターム(参考) 4J011 AA05 AB02 BB02 FA03 FA05

FB05

4J015 EA03 EA05

4J100 AC04P AE18P AG04P AG41P

AJ01P AJ02P AJ08P AJ09P

AK08P AK31P AK32P AL03P

AL04P AL05P AL08P AL09P

AL10P AL11P AL62P AL63P

AL66P AM02P AM15P AM21P

AP16P AQ15P AR16P AS02P

AS03P AS04P AS07P AS15P

AU21P BA02P BA03P BA04P

BA05P BA06P BA08P BA72P

BB01P BC04P BC43P BC54P

BC64P CA01 FA08 FA18

FA28